

## PHASE DIFFERENCE FILM ROLL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Publication number: JP2002267844

Publication date: 2002-09-18

Inventor: ITO YOJI

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- international: **B29C55/02; C08J5/18; G02B5/30; B29C55/02; C08J5/18; G02B5/30;**  
(IPC1-7): G02B5/30; B29C55/02; C08J5/18; B29K101/00; B29L7/00;  
B29L11/00; C08L1/12

- european:

Application number: JP20010071485 20010314

Priority number(s): JP20010071485 20010314

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002267844

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To decrease defects or deposition of dust on a display screen when a polarizing plate produced from a phase difference type film in a roll state is used for a liquid crystal display device. **SOLUTION:** The phase difference type film roll is manufactured by winding up the following phase difference type long film with a peelable protective film laminated on at least one surface of the film into a roll state. The phase difference type long film consists of a polymer long film having the retardations Re450, Re550 and Re650 at the wavelengths of 450, 550 and 650 nm, respectively, satisfying (1):  $0.6 < (\text{Re450})/(\text{Re550}) < 0.97$  and (2):  $1.01 < (\text{Re650})/(\text{Re550}) < 1.4$  and having the refractive index nx in the direction of the slow phase axis and ny in the direction perpendicular to the slow phase axis, both in the film plane and having refractive index nz in the thickness direction satisfying  $0.5 \leq (n_x - n_z)/(n_x - n_y) \leq 2$ .

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the phase contrast film which consists of a polymer film. Especially this invention relates to the phase contrast film which can be used as  $\lambda/4$  plate used for a liquid crystal display or  $\lambda/2$  plate,  $\lambda/4$  plate used for the optical pickup equipment for the writing of an optical disk, and  $\lambda/4$  plate used as an antireflection film.

[0002]

[Description of the Prior Art] The phase contrast film represented by  $\lambda/4$  plate,  $\lambda/2$  plate, etc. is used for many applications relevant to an antireflection film or a liquid crystal display. However, even if it had called  $\lambda/4$  plate or  $\lambda/2$  plate, it was most which has attained  $\lambda/4$  and  $\lambda/2$  to a certain specific wavelength. The phase contrast film which carried out the laminating of a form birefringence film with a large retardation and the form birefringence film with a small retardation to each official report of JP,5-27118,A and 5-27119 so that those optical axis might intersect perpendicularly mutually is indicated. If the difference of the retardation of the film of two sheets is  $\lambda/4$  or  $\lambda/2$  over the whole light region, theoretically, a phase contrast film will function as  $\lambda/4$  plate or  $\lambda/2$  plate over the whole light region.

[0003] The laminating of the polymer film which is  $\lambda/4$  in specific wavelength at JP,10-68816,A, and the polymer film which consists of the same ingredient as it and has become  $\lambda/2$  in the same wavelength is carried out, and the phase contrast film with which  $\lambda/4$  is obtained in a large wavelength field is indicated. The phase contrast film which can attain  $\lambda/4$  in a large wavelength field is indicated by carrying out the laminating of the polymer film of two sheets also to JP,10-90521,A. When the polymer film of one sheet realizes broadband  $\lambda/4$  plate conventionally obtained using the polymer film of two or more sheets on each specifications of JP,2000-137116,A, international patent application WO 00/No. 26705, and this WO 00/No. 65384 and this  $\lambda/4$  plate is further used for a reflective mold liquid crystal display, it is indicated that a contrast property is fully improvable.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The polymer film which realizes phase contrast films, such as such  $\lambda/4$  plate or  $\lambda/2$  plate, is rolled round in the shape of a roll, and is shipped to a polarizing plate manufacturer in many cases. In a polarizing plate manufacturer, it is being begun to roll the phase contrast film of the shape of a roll which arrived, and sticks with a polarizing plate (or polarization film) etc. As a result of examination of this invention person about such a process, in the process of lamination, since the \*\*\*\* reinforcement of a phase contrast film (polymer film) was low, an abrasion and dust were generated and there was a problem of being hard to carry out web handling. Moreover, the phase contrast film and polarizing plate after lamination are further stuck on a liquid crystal display. Also in the process of such lamination, since a phase contrast film was conveyed with the roll of a large number prepared in the manufacturing facility, the abrasion with a roll was produced and it turned out that there is a problem to which dust adheres. The abrasion generated on the front face of such a phase

contrast film and the dust adhering to a phase contrast film had the problem which appears as a defect on the display screen of a liquid crystal display.

[0005] Therefore, the purpose of this invention prevents adhesion of a blemish and the dust of the phase contrast film which consists of a polymer film which can be used as  $\lambda/4$  plate (or  $\lambda/2$  plate), and is to offer the phase contrast film of the shape of a high roll of the yield. The purpose of another this invention is preventing adhesion of a blemish and dust, and is to also make it possible to use a phase contrast film for various applications represented by the liquid crystal display etc. satisfactory.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention person is rolling round a long picture-like phase contrast film in the shape of a roll, where the laminating of the protective coat which can exfoliate in the field of one [ at least ] of these is carried out, and found out that a surface blemish and adhesion of dust could be prevented. About the detail of such a protective coat, it mentions later. The retardation value which measured this invention on the wavelength of 450nm (Re450), The retardation value (Re550) measured on the wavelength of 550nm and the retardation value (Re650) measured on the wavelength of 650nm It consists of a long picture-like polymer film with which are satisfied of the following type (1) and (2). And the refractive index  $n_x$  of the direction of a lagging axis within this polymer film side, the refractive index  $n_y$  of a direction perpendicular to the lagging axis within a field, And the long picture-like phase contrast film with which the refractive index  $n_z$  of the thickness direction is satisfied of the relation of  $0.5 \leq (n_x - n_z)/(n_x - n_y) \leq 2$  The protective coat which can exfoliate is in the phase contrast film roll which it comes to roll round where a laminating is carried out in the shape of a roll, without damaging the front face of this film on the front face of one [ at least ] of these.

$$0.6 < (Re450)/(Re550) < 0.97 : (1)$$

$$1.01 < (Re650)/(Re550) < 1.4 : (2)$$

[0007] The process which the phase contrast film roll of this invention casts the polymer solution containing a polymer and a solvent on a temporary base material by the solution casting method, and forms a long picture-like polymer film, The process which forms the long picture-like phase contrast film which consists of a polymer film which has a predetermined optical property by exfoliating from a temporary base material and subsequently extending this polymer film, It can manufacture effectively by the manufacture approach including the process which prepares a protective coat in one [ at least ] front face of this phase contrast film possible [ exfoliation ], and the process which rolls round the phase contrast film with which the protective coat was prepared in the shape of a roll. As for the above-mentioned protective coat, it is desirable to prepare in the field of the side which was in contact with the temporary base material of the polymer film used as a phase contrast film.

[0008] The desirable mode of the phase contrast film roll of this invention is as follows.

(1) A protective coat consists of a water-soluble polymer.

(2) A water-soluble polymer is the partial hydrolysate of the gelatin, albumin, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, a pullulan, ZANTANGAMU, pectin, sodium alginate, starch, polyvinyl alcohol, a polyethylene glycol, a Polly N-methyl pyrrolidone, polyacrylamide, an acrylic-acid copolymer, a methacrylic-acid copolymer, a vinylbenzene sulfonic acid copolymer, or the maleic-anhydride copolymers.

(3) Use the polymer film beforehand formed from the synthetic polymer as a protective coat.

(4) The thickness of a protective coat is in 0.1 thru/or the range of 100 micrometers.

(5) A polymer film consists of a polycarbonate or a denaturation polycarbonate.

(6) A polymer film is a cellulose acetate film containing the compound which has at least two aromatic series rings, and has the molecular structure which does not carry out steric hindrance of the conformation of two aromatic series rings.

[0009]

[Effect of the Invention] this invention person is rolling round the long picture-like phase contrast film which consists of a polymer film in the shape of a roll, where the laminating of the protective coat which can exfoliate on the front face of one [ at least ] of these is carried out, and succeeded in preventing

adhesion of a blemish and the dust of a phase contrast film front face. A phase contrast film is shipped in the condition of having been rolled round in the shape of a roll, and is conveyed with much rolls in the production process of a polarizing plate (or liquid crystal display) in many cases. In production processes, such as a polarizing plate which used the phase contrast film, the phase contrast film roll of this invention can exfoliate the protective coat prepared in the front face in the desired location, after passing through the process which gets damaged and to generate. therefore, the front face which had become a problem by using the phase contrast film roll of this invention when dealing with the conventional phase contrast film — getting damaged — etc. — it can prevent effectively and the phase contrast film suitable for practical use can be offered. Since the defect which appears on the display screen can be decreased by using the phase contrast film roll of this invention for a liquid crystal display, the yield of a liquid crystal display (or polarizing plate) can be improved.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The phase contrast film roll of [phase contrast film roll] this invention The retardation value (Re450) measured on the wavelength of 450nm, the retardation value measured on the wavelength of 550nm (Re550), And the retardation value (Re650) measured on the wavelength of 650nm fills the following type (1) and (2). And the refractive index  $n_x$  of the direction of a lagging axis within the field of a film, the refractive index  $n_y$  of a direction perpendicular to the lagging axis within a field, And the refractive index  $n_z$  of the thickness direction is obtained by rolling round the protective coat which can exfoliate in one [ which satisfies the relation of  $0.5 \leq (n_x - n_z)/(n_x - n_y) \leq 2$  / at least ] field of a long picture-like phase contrast film (consisting of a film of one sheet is desirable) in the shape of a roll, where a laminating is carried out.

$0.6 < \text{Re}(450)/\text{Re}(550) < 0.97$  (1)

$1.01 < \text{Re}(650)/\text{Re}(550) < 1.4$  (2)

[0011] A retardation value (Re) is computed according to the following type.

Among a retardation (value Re)  $= (n_x - n_y) \times d$  type,  $n_x$  is the refractive index (the maximum refractive index within a field) of the direction of a lagging axis within the field of a phase contrast film,  $n_y$  is the refractive index of a direction perpendicular to the lagging axis within the field of a phase contrast film, and; and  $d$  are the thickness (nm) of a phase contrast film.

[0012] Furthermore, a phase contrast film satisfies the following type.

$n_z$  is the refractive index of the thickness direction of a phase contrast film among  $0.5 \leq (n_x - n_z)/(n_x - n_y) \leq 2$  type. As for  $1.3 \leq (n_x - n_z)/(n_x - n_y) \leq 1.7$ , from a viewpoint of the angle of visibility at the time of using for a liquid crystal display, it is desirable still more desirable that it is  $1.2 \leq (n_x - n_z)/(n_x - n_y) \leq 1.8$ .

[0013] It is still more desirable that they are 10 thru/or 500 micrometers, it is desirable that they are 5 thru/or 1000 micrometers, and it is [ as for the thickness of the polymer film (usually one sheet) which constitutes a phase contrast film, it is still more desirable that they are 40 thru/or 200 micrometers, and ] most desirable that they are 70 thru/or 120 micrometers.

[0014] When using a phase contrast film as  $\lambda/4$  plate, the retardation values (Re450) measured on the wavelength of 450nm are 100 thru/or 125nm, and the retardation values (Re590) measured on the wavelength of 590nm are 120 thru/or 160nm, and the relation which is  $450 \geq 2\text{nm}$  of  $\text{Re}590 - \text{Re}$  is satisfied. It is still more desirable that it is  $450 \geq 5\text{nm}$  of  $\text{Re}590 - \text{Re}$ , and it is most desirable that it is  $450 \geq 10\text{nm}$  of  $\text{Re}590 - \text{Re}$ . The retardation values (Re450) measured on the wavelength of 450nm are 108 thru/or 120nm, the retardation values (Re550) measured on the wavelength of 550nm are 125 thru/or 142nm, the retardation values (Re590) measured on the wavelength of 590nm are 130 thru/or 152nm, and it is desirable to satisfy the relation which is  $550 \geq 2\text{nm}$  of  $\text{Re}590 - \text{Re}$ . It is still more desirable that it is  $550 \geq 5\text{nm}$  of  $\text{Re}590 - \text{Re}$ . Moreover, it is desirable that it is also  $450 \geq 10\text{nm}$  of  $\text{Re}550 - \text{Re}$ .

[0015] When using a phase contrast film as  $\lambda/2$  plate, the retardation values (Re450) measured on the wavelength of 450nm are 200 thru/or 250nm, and the retardation values (Re590) measured on the wavelength of 590nm are 240 thru/or 320nm, and the relation which is  $450 \geq 4\text{nm}$  of  $\text{Re}590 - \text{Re}$  is satisfied. The retardation values (Re450) measured on the wavelength of 450nm with that still more desirable it is  $450 \geq 10\text{nm}$  of  $\text{Re}590 - \text{Re}$  and most desirable it being  $450 \geq 20\text{nm}$  of  $\text{Re}590 - \text{Re}$  are 216

thru/or 240nm. The retardation values (Re550) measured on the wavelength of 550nm are 250 thru/or 284nm, and the retardation values (Re590) measured on the wavelength of 590nm are 260 thru/or 304nm. It is desirable to satisfy the relation of  $550 \geq 4nm$  of Re590-Re. Moreover, it is still more desirable that it is  $550 \geq 10nm$  of Re590-Re, and it is most desirable that it is  $550 \geq 20nm$  of Re590-Re. Moreover, it is desirable that it is also  $450 \geq 20nm$  of Re550-Re.

[0016] Although there is especially no limitation in the polymer which constitutes the polymer film used as a [polymer] phase contrast film, it is desirable to use the polymer whose permeability of the light is 80% or more. As an example of a polymer, a polycarbonate, a denaturation polycarbonate, and cellulose ester (especially preferably cellulose acetate) can be mentioned. The detail of cellulose ester desirable although  $\lambda/4$  plate (or  $\lambda/2$  plate) is realized is indicated by the international patent application WO 00/No. 65384 specification, and the detail of a polycarbonate and a denaturation polycarbonate is indicated by the international patent application WO 00/No. 26705 specification.

[0017] [Manufacture of polymer film] polymer film is manufactured by the solution casting method. It is desirable to manufacture a polymer film by the solvent cast method using an organic solvent as a solvent used by the solution casting method. By the solvent cast method, a film is manufactured using the solution (dope) which dissolved the polymer in the organic solvent. As for an organic solvent, it is desirable that the solvent with which the ether of 3 thru/or 12 and a carbon atomic number are chosen for a carbon atomic number, and the ester and the carbon atomic number of 3 thru/or 12 are chosen for the ketone of 3 thru/or 12 and a carbon atomic number from the halogenated hydrocarbon of 1 thru/or 6 is included. The ether, a ketone, and ester may have cyclic structure. The compound which has two or more either of the functional groups (namely, -O-, -CO-, and -COO-) of the ether, a ketone, and ester can also be used as an organic solvent. The organic solvent may have other functional groups like an alcoholic hydroxyl group. In the case of the organic solvent which has two or more kinds of functional groups, the carbon atomic number should just be convention within the limits of the compound which has one of functional groups.

[0018] Diisopropyl ether, dimethoxymethane, dimethoxyethane, 1,4-dioxane, 1, 3-dioxolane, a tetrahydrofuran, an anisole, and a phenetole are contained in the example of the ether of 3 thru/or 12 for a carbon atomic number. An acetone, a methyl ethyl ketone, a diethyl ketone, diisobutyl ketone, a cyclohexanone, and methylcyclohexanone are contained in the example of the ketones of 3 thru/or 12 for a carbon atomic number. Ethyl formate, propyl formate, pentyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, and pentyl acetate are contained in the example of the ester of 3 thru/or 12 for a carbon atomic number. 2-ethoxyethyl acetate, 2-methoxyethanol, and 2-butoxyethanol are contained in the example of the organic solvent which has two or more kinds of functional groups. As for the carbon atomic number of halogenated hydrocarbon, it is desirable that it is 1 or 2, and it is most desirable that it is 1. As for the halogen of halogenated hydrocarbon, it is desirable that it is chlorine. It is more desirable that it is [ 30 thru/or 70 mol ] %, it is desirable that it is [ 25 thru/or 75 mol ] %, and it is [ as for the rate that the hydrogen atom of halogenated hydrocarbon is permuted by the halogen, it is still more desirable that it is / 35 thru/or 65 mol / %, and ] most desirable that it is [ 40 thru/or 60 mol ] %. Methylene chloride is typical halogenated hydrocarbon. Two or more kinds of organic solvents may be mixed and used.

[0019] A polymer solution can be prepared by the general approach. A general approach means processing at the temperature (ordinary temperature or elevated temperature) of 0 degrees C or more. Preparation of a solution can be carried out using the preparation approach of a dope and equipment in the usual solvent cast method. In addition, in the case of a general approach, it is desirable to use halogenated hydrocarbon (especially methylene chloride) as an organic solvent. the inside of the solution with which the amount of a polymer is obtained -- ten -- or it adjusts 40 mass % so that it may be contained. As for the amount of a polymer, it is still more desirable that it is 10 thru/or 30 mass %. The additive of arbitration mentioned later may be added in an organic solvent (the main solvent). A solution can be prepared by stirring a polymer and an organic solvent in ordinary temperature (0 thru/or 40 degrees C). A high-concentration solution may be stirred under pressurization and heating conditions. A polymer and an organic solvent are put into a pressurization container, and are sealed, and specifically, it

stirs, heating to the temperature of the range which more than the boiling point in the ordinary temperature of a solvent and a solvent do not boil under pressurization. Whenever [stoving temperature] is usually 40 degrees C or more, are 60 thru/or 200 degrees C preferably, and are 80 thru/or 110 degrees C still more preferably.

[0020] Each component may be put into a container, after rough-mixing beforehand. Moreover, you may supply to a container one by one. The container needs to be constituted so that it can stir. Inert gas, such as nitrogen gas, is poured in and a container can be pressurized. Moreover, the rise of the vapor pressure of the solvent by heating may be used. Or each component may be added under a pressure after sealing a container. When heating, heating from the exterior of a container is desirable. For example, jacket type heating apparatus can be used. Moreover, the whole container can also be heated by forming a plate heater in the exterior of a container, piping it, and circulating a liquid. It is desirable to prepare a stirring aerofoil in the interior of a container, and to stir using this. A stirring aerofoil has the desirable thing of the die length which reaches near the wall of a container. In order to update the liquid membrane of the wall of a container at the end of a stirring aerofoil, at it, it is desirable to prepare an extra jacket aerofoil. Instruments, such as a pressure gage and a thermometer, may be installed in a container. Each component is dissolved into a solvent within a container. The prepared dope is cooled using a heat exchanger etc., after taking out from the container after cooling or taking out.

[0021] When the dissolving polymer is cellulose acetate, a solution can also be prepared with a cooling solution process. With a cooling solution process, making it dissolve can dissolve a polymer also into a difficult organic solvent by the usual dissolution approach. In addition, even if it is the solvent which can dissolve a polymer by the usual dissolution approach, according to the cooling solution process, there is effectiveness that a quickly uniform solution is obtained. First in a cooling solution process, it adds gradually, agitating a polymer in an organic solvent at a room temperature. As for the amount of a polymer, it is desirable 10 thru/or to adjust into this mixture, 40 mass % So that it may be contained. As for the amount of a polymer, it is still more desirable that it is 10 thru/or 30 mass %. Furthermore, the additive of arbitration mentioned later may be added in mixture.

[0022] Next, mixture is cooled at -100 thru/or -10 degrees C (preferably -80 thru/or -10 degrees C, still more preferably -50 thru/or -20 degrees C, most preferably -50 thru/or -30 degrees C). Cooling can be carried out in for example, a dry ice methanol bath (-75 degrees C) or the cooled diethylene-glycol solution (-30 thru/or -20 degrees C). Thus, if it cools, the mixture of a polymer and an organic solvent will be solidified. It is desirable that it is [4 degree-C] above by /, as for a cooling rate, it is still more desirable that it is [8 degree-C] above by /, and it is most desirable that it is [12 degree-C] above by /. Although a cooling rate is so desirable that it is quick, it is an upper limit with a second theoretical 10000 degrees C /, and is an upper limit with a second technical 1000 degrees C /, and is an upper limit with a second practical 100 degrees C /. In addition, a cooling rate is the value which broke the difference of the temperature when starting cooling, and final cooling temperature by time amount after starting cooling until it reaches final cooling temperature.

[0023] Furthermore, if this is warmed at 0 thru/or 200 degrees C (preferably 0 thru/or 150 degrees C, still more preferably 0 thru/or 120 degrees C, most preferably 0 thru/or 50 degrees C), a polymer will dissolve into an organic solvent. Leaving it in a room temperature may also stop a temperature up, it may be under hot bath, and may be warmed. warming -- it is desirable that it is [4 degree-C] above by /, as for a rate, it is still more desirable that it is [8 degree-C] above by /, and it is most desirable that it is [12 degree-C] above by /. warming -- although a rate is so desirable that it is quick, it is an upper limit with a second theoretical 10000 degrees C /, and is an upper limit with a second technical 1000 degrees C /, and is an upper limit with a second practical 100 degrees C /. in addition, warming -- temperature in case a rate starts warming, and final warming -- since warming is started for a difference with temperature -- final warming -- it is the value broken by time amount until it reaches temperature. A uniform solution is obtained as mentioned above. In addition, when the dissolution is inadequate, actuation of cooling and warming may be repeated. It can judge whether the dissolution is enough only by observing the appearance of a solution by viewing.

[0024] In a cooling solution process, in order to avoid moisture mixing by the dew condensation at the time of cooling, it is desirable to use a well-closed container. moreover, cooling -- warming -- actuation -- setting -- the time of cooling -- pressurizing -- warming -- the time -- decompressing -- if -- dissolution time amount -- it can be shortened. In order to carry out pressurization and reduced pressure, it is desirable to use a pressure-resistant container. In addition, according to the differential scanning calorimetry (DSC), the false phase transition point of a sol condition and the gel state will exist in about 33 degrees C, and the solution of 20 mass % which dissolved cellulose acetate (whenever [ acetylation ]: 60.9%, viscosity average degree-of-polymerization:299) into methyl acetate with the cooling solution process will be in the uniform gel state below at this temperature. Therefore, it is necessary to save this solution preferably more than false phase transition temperature at about [ gel phase-transition-temperature plus 10 degree C ] temperature. However, this false phase transition temperature changes whenever [ average acetylation / of cellulose acetate ] with viscosity average polymerization degree, solution concentration, or organic solvents to be used.

[0025] From the prepared polymer solution (dope), a long picture-like polymer film is manufactured by the solution casting method (preferably the solvent cast method). A dope is cast on a drum or a band, evaporates a solvent, and forms a film. As for the dope before flow casting, it is desirable to adjust concentration so that the amount of solid content may become 18 thru/or 35%. As for the front face of a drum or a band, it is desirable to make a mirror plane condition. the flow casting and the desiccation approach in the solvent cast method -- a U.S. Pat. No. 2336310 number -- said -- No. 2367603 -- said -- No. 2492078 -- said -- No. 2492977 -- said -- No. 2492978 -- said -- No. 2607704 -- said -- No. 2739069 -- said -- No. 2739070 and British JP,640731,B -- said -- each official report of each specification of No. 736892, JP,45-4554,B, 49-5614, JP,60-176834,A, 60-203430, and 62-115035 has a publication.

[0026] As for a dope, it is desirable that skin temperature casts on a drum 10 degrees C or less or a band. The thing which cast and which it guesses a style 2 seconds or more, and is dried is desirable. The obtained film can be stripped off from a drum or a band, it can dry by the elevated-temperature wind which changed temperature serially to further 100 to 160 degrees C, and a residual solvent can also be evaporated. The above approach has a publication in JP,5-17844,B. According to this approach, it is possible to strip off from flow casting and to shorten the time amount of until. In order to enforce this approach, it is required for a dope to gel in the drum at the time of flow casting or the skin temperature of a band. The solution (dope) prepared according to this invention satisfies this condition. As for the thickness of the film to manufacture, it is desirable that they are 40 thru/or 120 micrometers, and it is still more desirable that they are 70 thru/or 100 micrometers.

[0027] On a [retardation rise agent] polymer film (especially preferably cellulose acetate film), it is desirable to add a retardation rise agent. As a retardation rise agent, it has at least two aromatic series rings, and the compound which has the molecular structure which does not carry out steric hindrance of the conformation of two aromatic series rings can be used. As for a retardation rise agent, it is desirable to use it in the range of 0.01 thru/or 20 mass sections to the polymer (especially preferably cellulose acetate) 100 mass section. The compound which has at least two aromatic series rings has the flat surface of the above pi-bonding nature by seven carbon atoms. If steric hindrance of the conformation of two aromatic series rings is not carried out, two aromatic series rings form the same flat surface. In order to raise the retardation of a polymer film, it is important to form the same flat surface by two or more aromatic series rings. In addition to an aromatic hydrocarbon ring, in this specification, an "aromatic series ring" includes aromaticity heterocycle. As for an aromatic hydrocarbon ring, it is desirable that they are especially six membered-rings (namely, benzene ring).

[0028] Generally aromaticity heterocycle is partial saturation heterocycle. As for aromaticity heterocycle, it is desirable that they are five membered-rings, six membered-rings, or seven membered-rings, and it is still more desirable that they are five membered-rings or six membered-rings. Generally aromaticity heterocycle has the most double bonds. As a hetero atom, a nitrogen atom, an oxygen atom, and a sulfur atom are desirable, and especially a nitrogen atom is desirable. A furan ring, a thiophene ring, a pyrrole

ring, an oxazole ring, an isoxazole ring, a thiazole ring, an iso thiazole ring, an imidazole ring, a pyrazole ring, a furazan ring, a triazole ring, a pyran ring, a pyridine ring, a pyridazine ring, a pyrimidine ring, a pyrazine ring, and a 1,3,5-triazine ring are contained in the example of aromaticity heterocycle. As an aromatic series ring, the benzene ring, a furan ring, a thiophene ring, a pyrrole ring, an oxazole ring, a thiazole ring, an imidazole ring, a triazole ring, a pyridine ring, a pyrimidine ring, a pyrazine ring, and a 1,3,5-triazine ring are desirable.

[0029] It is more desirable that it is 2 thru/or 12, it is desirable that it is 2 thru/or 20, and it is [ as for the number of the aromatic series rings which a retardation rise agent has, it is still more desirable that it is 2 thru/or 8, and ] most desirable that it is 2 thru/or 6. When it has three or more aromatic series rings, it is good if steric hindrance of the conformation of at least two aromatic series rings is not carried out.

The joint relation of two aromatic series rings can be classified, when forming (a) condensed ring and linking directly by (b) single bond, and when joining together through (c) connection radical (spiro association cannot be formed because of an aromatic series ring). In the viewpoint of a retardation rise function, any of (a) - (c) are sufficient. However, in (b) or (c), it is required not to carry out steric hindrance of the conformation of two aromatic series rings.

[0030] For the example of the condensed ring (condensed ring of two or more aromatic series rings) of (a) An indene ring, a naphthalene ring, an azulene ring, a fluorene ring, a phenanthrene ring, An anthracene ring, an acenaphthylene ring, a biphenylene ring, a naphthacene ring, A pyrene ring, the Indore ring, an iso indole ring, a benzofuran ring, a benzothiophene ring, An indolizine ring, a benzooxazole ring, a benzothiazole ring, a benzimidazole ring, A benzotriazol ring, a pudding ring, an indazole ring, a chromene ring, a quinoline ring, An isoquinoline ring, a kino lysine ring, a quinazoline ring, a cinnoline ring, a quinoxaline ring, A phthalazine ring, a pteridine ring, a carbazole ring, an acridine ring, a phenanthridine ring, a xanthene ring, a phenazine ring, a phenothiazin ring, a FENOKISA tin ring, a phenoxazine ring, and a CHIANTOREN ring are contained. A naphthalene ring, an azulene ring, the Indore ring, a benzooxazole ring, a benzothiazole ring, a benzimidazole ring, a benzotriazol ring, and a quinoline ring are desirable. As for the single bond of (b), it is desirable that it is association between two carbon atoms of an aromatic series ring. Two aromatic series rings may be combined by two or more single bond, and an aliphatic series ring or non-aromatic compound nature heterocycle may be formed between two aromatic series rings.

[0031] Also as for the connection radical of (c), it is desirable to combine with the carbon atom of two aromatic series rings. As for a connection radical, it is desirable that they are an alkylene group, an alkenylene group, alkynylene group, -CO-, -O-, -NH-, -S-, or those combination. The example of the connection radical which consists of combination is shown below. In addition, the relation of the example of the following connection radicals on either side may become reverse.

c1: - CO-O-c2: - CO-NH-c3: - Alkylene - O-c4: - NH-CO-NH-c5: - NH-CO-O-c6: - O-CO-O-c7: - O-alkylene - O-c8: - CO-ARUKENIREN - c9: - CO-ARUKENIREN - NH-c10: - CO-ARUKENIREN - O-c11: - Alkylene-CO-O-alkylene-O-CO-alkylene-c12:-O-alkylene-CO-O-alkylene-O-CO-alkylene-O-c13:-O-CO-alkylene-CO-O-c14:-NH-CO-ARUKENIREN - c15: - O-CO-ARUKENIREN - [0032] The aromatic series ring and the connection radical may have the substituent. However, a substituent needs not to carry out steric hindrance of the conformation of two aromatic series rings. In steric hindrance, the class and location of a substituent become a problem. as the class of substituent -- three-dimensional -- \*\* -- a high substituent (for example, the 3rd class alkyl group) -- steric hindrance -- a lifting -- being easy . When the location (it is the ortho position in the case of the benzene ring) which adjoins association of an aromatic series ring is permuted as a location of a substituent, it is easy to produce steric hindrance. For the example of a substituent, a halogen atom (F, Cl, Br, I), the hydroxyl, Carboxyl, cyano \*\* amino, nitroglycerine, sulfo, carbamoyl, sulfamoyl, Ureido, an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, an aliphatic series acyl group, An aliphatic series acyloxy radical, an alkoxy group, an alkoxy carbonyl group, an alkoxycarbonylamino radical, An alkylthio group, an alkyl sulfonyl group, an aliphatic series amide group, an aliphatic series sulfonamide radical, the aliphatic series permutation amino group, an aliphatic series permutation carbamoyl group, an aliphatic series permutation

sulfamoyl group, an aliphatic series permutation ureido radical, and a non-aromatic compound nature heterocycle radical are contained.

[0033] As for the carbon atomic number of an alkyl group, it is desirable that it is 1 thru/or 8. The chain-like alkyl group is more desirable and especially a straight chain-like alkyl group is more desirable than an annular alkyl group. The alkyl group may have the substituent (an example, hydroxy \*\* carboxy, an alkoxy group, alkylation amino group) further. Methyl, ethyl, n-butyl, n-hexyl, 2-hydroxyethyl, 4-carboxy butyl, 2-methoxy ethyl, and 2-diethylaminoethyl are contained in the example (a permutation alkyl group is included) of an alkyl group. As for the carbon atomic number of an alkenyl radical, it is desirable that it is 2 thru/or 8. The chain-like alkenyl radical is more desirable and especially a straight chain-like alkenyl radical is more desirable than an annular alkenyl radical. The alkenyl radical may have the substituent further. Vinyl, an allyl compound, and 1-hexenyl are contained in the example of an alkenyl radical. As for the carbon atomic number of an alkynyl group, it is desirable that it is 2 thru/or 8. The chain-like alkynyl group is more desirable and especially a straight chain-like alkynyl group is more desirable than an annular ARUKIKENIRU radical. The alkynyl group may have the substituent further. Ethynyl, 1-butylnyl, and 1-hexynyl are contained in the example of an alkynyl group.

[0034] As for the carbon atomic number of an aliphatic series acyl group, it is desirable that it is 1 thru/or 10. Acetyl, propanoyl one, and the butanoyl are contained in the example of an aliphatic series acyl group. As for the carbon atomic number of an aliphatic series acyloxy radical, it is desirable that it is 1 thru/or 10. Acetoxy is contained in the example of an aliphatic series acyloxy radical. As for the carbon atomic number of an alkoxy group, it is desirable that it is 1 thru/or 8. The alkoxy group may have the substituent (an example, alkoxy group) further. Methoxy and ethoxy \*\* butoxy and methoxyethoxy one are contained in the example (a permutation alkoxy group is included) of an alkoxy group. As for the carbon atomic number of an alkoxy carbonyl group, it is desirable that it is 2 thru/or 10. Methoxycarbonyl and ethoxycarbonyl are contained in the example of an alkoxy carbonyl group. As for the carbon atomic number of an alkoxycarbonylamino radical, it is desirable that it is 2 thru/or 10. Methoxycarbonylamino and ethoxycarbonylamino are contained in the example of an alkoxycarbonylamino radical.

[0035] As for the carbon atomic number of an alkylthio group, it is desirable that it is 1 thru/or 12. A methylthio, ethyl thio, and octylthio are contained in the example of an alkylthio group. As for the carbon atomic number of an alkyl sulfonyl group, it is desirable that it is 1 thru/or 8. A methane sulfonyl and an ethane sulfonyl are contained in the example of an alkyl sulfonyl group. As for the carbon atomic number of an aliphatic series amide group, it is desirable that it is 1 thru/or 10. An acetamide is contained in the example of an aliphatic series amide group. As for the carbon atomic number of an aliphatic series sulfonamide radical, it is desirable that it is 1 thru/or 8. A methanesulfon amide, a butane sulfonamide, and an n-octane sulfonamide are contained in the example of an aliphatic series sulfonamide radical. As for the carbon atomic number of the aliphatic series permutation amino group, it is desirable that it is 1 thru/or 10. Dimethylamino, diethylamino, and 2-carboxy ethylamino are contained in the example of the aliphatic series permutation amino group. As for the carbon atomic number of an aliphatic series permutation carbamoyl group, it is desirable that it is 2 thru/or 10. Methyl carbamoyl and diethylcarbamoyl are contained in the example of an aliphatic series permutation carbamoyl group. As for the carbon atomic number of an aliphatic series permutation sulfamoyl group, it is desirable that it is 1 thru/or 8. Methyl sulfamoyl and diethyl sulfamoyl are contained in the example of an aliphatic series permutation sulfamoyl group. As for the carbon atomic number of an aliphatic series permutation ureido radical, it is desirable that it is 2 thru/or 10. Methyl ureido is contained in the example of an aliphatic series permutation ureido radical. Piperidino and morpholino are contained in the example of a non-aromatic compound nature heterocycle radical.

[0036] As for the molecular weight of a retardation rise agent, it is desirable that it is 300 thru/or 800. As for the boiling point of a retardation rise agent, it is desirable that it is 260 degrees C or more. As an example of a retardation rise agent, the compound of a publication is raised to JP,2000-111914,A, 2000-275434, and a PCT/JP 00/No. 02619 specification.

[0037] As for [control of Re value by extension] polymer film, it is desirable to adjust a refractive index

(the refractive index  $n_x$  of the direction of a lagging axis within a field, the refractive index  $n_y$  of a direction perpendicular to the lagging axis within a field, and refractive index  $n_z$  of the thickness direction) by extension processing. A refractive index becomes high in the direction as for which the polymer chain carried out orientation to the rate of a proper birefringence being forward. If such a rate of a proper birefringence extends a forward polymer, a refractive index will usually serve as  $n_x > n_y \geq n_z$ . The polymer chain which carried out orientation of this in the direction of [ within a field ] is because  $x$  components increase and  $z$  component becomes the smallest by extension. Thereby, the relation of  $0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$  can be satisfied. Furthermore, what is necessary is to control the draw magnification of uniaxial stretching, or to carry out imbalanced biaxial stretching, and just to adjust a refractive index, in order to satisfy the relation of  $(n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ .

[0038] What is necessary is just to specifically carry out uniaxial stretching or imbalance biaxial stretching so that the greatest draw magnification SA and the draw magnification SB of a direction perpendicular to the extension direction may satisfy the relation of  $1 < SA/SB \leq 3$ . Draw magnification is a relative value in the case of setting die length before extending to 1. SB may become less than one value (in other words, it contracts). As long as it satisfies the relation of the above-mentioned formula, SB may be less than one value. Furthermore, draw magnification is adjusted so that a transverse-plane retardation may be set to  $\lambda/4$  or  $\lambda/2$ .

[0039] Although extension processing may be simultaneous processing or may be serial processing, its extension is desirable serially from a viewpoint of nonuniformity. Serially, in extension, as for the direction which carries out the maximum extension, it is desirable that it is in agreement with the conveyance direction of a film, and it is desirable to use a roll slowing growth method. If  $L/W$  which is the ratio of the distance between rolls ( $L$ ) and this film width ( $W$ ) is enlarged in the case of this extension approach, the nonuniformity in the forge-fire cross direction needs to become small and to carry out to 2.0 or more also at the lowest. If the distance between rolls becomes large too much when handling a web, since handling will become unstable, as for  $L/W$ , it is desirable that it is 5.0 or less. Therefore, it is desirable that there is  $L/W$  in obtaining a phase contrast film in the range of 2.0 thru/or 5.0, and it is still more desirable that it is in the range of 2.5 thru/or 4.0. When extending to this extension direction and a perpendicular direction, it is desirable to use tenter extension equipment.

[0040] It is high 10 degrees C or more, and the temperature lower 20 degrees C or more than crystallization temperature of extension temperature is desirable, it is higher than glass transition temperature 10 degrees C or more, and is still more desirable than the glass transition temperature of a polymer. [ of temperature lower 40 degrees C or more than crystallization temperature ] Here, glass transition temperature and crystallization temperature are the values when measuring by the programming rate of 10 degrees C / min using a differential scanning calorimeter (DSC). Although especially a limit does not have an extension rate, it is desirable that it is in the range of 1% /thru/or 40%/second a second. In the case of 40% [/second ] or more rate of extensions, it is easy to generate the nonuniformity of a retardation. Extension processing may be performed two or more times, and it may be simultaneous processing, or you may be serial processing. When it is the film which produced the film with the co-casting method, as for the amount of residual solvents at the time of extension, it is desirable that it is in the range of 0 thru/or 5 mass %, and it is still more desirable that it is in the range of 0 thru/or 2 mass %. It is desirable that it is in the range of 5 thru/or 60 mass % in the case of the monolayer casting method, it is still more desirable that it is in the range of 10 thru/or 50 mass %, and it is most desirable that it is in the range of 10 thru/or 40 mass %.

[0041] You may heat-treat on the film which carried out extension processing. As for heat treatment temperature, it is desirable to carry out at temperature high 10 degrees C from a value lower 20 degrees C than the glass transition temperature of a polymer film. As for heat treatment time amount, it is desirable that it is in the range for 1 second thru/or for 3 minutes, it is still more desirable that it is in the range for 1 second thru/or for 2 minutes, and it is most desirable that it is in the range for 1 second thru/or for 1 minute. The heating approach may be zone heating or may be partial heating like an infrared heater.

[0042] In [protective coat] this invention, the protective coat which can exfoliate is prepared in one [ at least ] field of the phase contrast film which consists of a long picture-like polymer film. A protective coat may be prepared by applying a polymer solution, and may be prepared by sticking the polymer film produced beforehand. After preparing a protective coat, the phase contrast film roll of this invention is obtained by rolling round a phase contrast film in the shape of a roll. As for the thickness of a protective coat, it is desirable that it is in 0.1 thru/or the range of 100 micrometers.

[0043] When preparing a protective coat by spreading of a polymer solution, it is desirable to use a polymer transparent and colorless as a polymer. In order to protect with solid one, as for Tg of a polymer, it is desirable that it is beyond a room temperature (25 degrees C). As for a polymer, it is desirable that it is a polymer meltable to water or a solvent without the concern which commits a phase contrast film with a solvent. As an example of a water-soluble polymer, synthetic polymers, such as a partial hydrolysate of sugar derivatives, such as cellulose, such as protein, such as gelatin and albumin, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and a carboxymethyl cellulose, a pullulan, ZANTANGAMU, pectin, sodium alginate, and starch, polyvinyl alcohol, a polyethylene glycol, a Poly N-methyl pyrrolidone, polyacrylamide and an acrylic-acid copolymer, a methacrylic-acid copolymer, a vinylbenzene sulfonic acid copolymer, and a maleic-anhydride copolymer, etc. are mentioned.

[0044] Moreover, what is necessary is just to use a meltable polymer for the solvent, in using the solvent which does not have effect in a phase contrast film. As an example of such a polymer, synthetic polymers, such as cel roll derivatives, such as cellulose butyrate phthalate, triacetyl cellulose, and diacetyl cellulose, polystyrene, polymethylmethacrylate, Pori-styrene-vinyltoluene, poly butyl meta-KURIRECHI, a polycarbonate, a polyvinyl chloride, and polyvinyl acetate, are mentioned. What is necessary is to select suitably a solvent without the concern which commits the polymer film used as a phase contrast film, to produce coating liquid from a meltable polymer to the solvent and its solvent, and just to paint a protective coat. Moreover, painting of a protective coat can be carried out by well-known approaches (for example, an extrusion coating method, the direct gravure coating method, the reverse gravure coating method, a die coating method, the roll coating method, etc.).

[0045] When using a cellulose acetate film as a phase contrast film, as an example of the solvent which does not have effect in a phase contrast film, a methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, ethylene glycol, a cyclohexanol, the ether, n-hexane, benzene, toluene, a xylene, a cyclohexane, a carbon tetrachloride, etc. can be mentioned. When using a polycarbonate film as a phase contrast film, as an example of the solvent which does not have effect in a phase contrast film, a methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, ethylene glycol, benzyl alcohol, etc. can be mentioned. In order to smear coating liquid and to make a sex good, it is desirable to perform processing like a corona, glow, or flame treatment to a phase contrast film front face.

[0046] Moreover, what is necessary is just to laminate thin films, such as polyethylene, polypropylene, and a polyvinylidene chloride, in sticking the polymer film produced beforehand as a protective coat (using a pressurization roller etc.).

[0047] The polymer used can be made to construct a bridge in order to make the dynamic reinforcement of a protective coat improve further. Moreover, in a protective coat, the antistatic agent for the slipping agent for making the mat agent for preventing adhesion in addition to these polymers and slipping nature improve and electrification prevention etc. may be added.

[0048] the phase contrast film of this invention -- a polymer (desirable -- a polycarbonate system polymer --) Or the process which casts the polymer solution containing a cellulose system polymer and a solvent on temporary base materials (a band or drum) by the solution casting method, and forms a long picture-like polymer film, The process which forms the long picture-like phase contrast film which consists of a polymer film which has a predetermined optical property by exfoliating from a temporary base material and subsequently extending this polymer film, It can manufacture by passing through the process which prepares a protective coat in one [ at least ] front face of this phase contrast film possible [ exfoliation ], and the process which rolls round the phase contrast film with which the protective coat was prepared in the shape of a roll. As for a protective coat, it is desirable to prepare in

the field of the side which was in contact with the temporary base material of the polymer film used as a phase contrast film.

[0049] Preparing in the condition of being in the range whose temperature of a phase contrast film is 10 thru/or 50 degrees C has desirable things, and when temperature is high, as for a protective coat, it is desirable to cool by suitable approaches, such as to spray cold blast.

[0050] If the laminating of [circular polarization of light plate]  $\lambda/4$  plate and the polarization film is carried out so that the include angle of the lagging axis within the field of  $\lambda/4$  plate and the polarization shaft of the polarization film may become 45 degrees substantially, a circular polarization of light plate will be obtained. In 45 degrees, it means substantially that they are 40 thru/or 50 degrees. It is more desirable that they are 42 thru/or 48 degrees, it is desirable that they are 41 thru/or 49 degrees, and it is [ as for the include angle with the polarization shaft of the average direction and polarization film of the lagging axis within the field of  $\lambda/4$  plate, it is still more desirable that they are 43 thru/or 47 degrees, and ] most desirable that they are 44 thru/or 46 degrees. There are iodine system polarization film, and the color system polarization film and polyene system polarization film which use dichromatic dye as polarization film. Generally the iodine system polarization film and the color system polarization film are manufactured using a polyvinyl alcohol system film. The polarization shaft of the polarization film corresponds in the direction perpendicular to the extension direction of a film. As for  $\lambda/4$  plate of the polarization film, it is desirable to prepare a transparence protective coat in the field of the opposite side.

[0051] A [reflective mold liquid crystal display component] reflective mold liquid crystal display consists of a bottom substrate, a reflector, the bottom orientation film, a liquid crystal layer, the upper orientation film, a transparent electrode, an upper substrate,  $\lambda/4$  plate, and polarization film. A bottom substrate and a reflector constitute a reflecting plate. The bottom orientation film – top orientation film constitutes a liquid crystal cell.  $\lambda/4$  plate can be arranged in the location of the arbitration between a reflecting plate and the polarization film. In the case of color display, a color filter layer is prepared further. As for a color filter layer, it is desirable to prepare between a reflector and the bottom orientation film or between the upper orientation film and a transparent electrode. A transparent electrode may be used instead of a reflector and a reflecting plate may be attached independently. As a reflecting plate used combining a transparent electrode, a metal plate is desirable. Only a specular reflection component is reflected as the front face of a reflecting plate is smooth, and an angle of visibility may become narrow. Therefore, it is desirable to introduce concavo-convex structure (JP,275620,B publication) on the surface of a reflecting plate. When the front face of a reflecting plate is flat (instead of introducing concavo-convex structure into a front face), an optical diffusion film may be attached in one side (a cel side or outside) of the polarization film.

[0052] As for a liquid crystal cell, it is desirable that they are TN (twisted nematic) mold, a STN (Supper Twisted Nematic) mold, or a HAN (Hybrid Aligned Nematic) mold. It is desirable that they are 40 thru/or 100 degrees, as for the twist angle of a TN liquid crystal cel, it is still more desirable that they are 50 thru/or 90 degrees, and it is most desirable that they are 60 thru/or 80 degrees. As for the refractive-index anisotropy ( $\Delta n$ ) of a liquid crystal layer, and the value of a product ( $\Delta n d$ ) with the thickness ( $d$ ) of a liquid crystal layer, it is desirable that they are 0.1 thru/or 0.5 micrometers, and it is still more desirable that they are 0.2 thru/or 0.4 micrometers.

[0053] As for the twist angle of a STN mold liquid crystal cell, it is desirable that they are 180 thru/or 360 degrees, and it is still more desirable that they are 220 thru/or 270 degrees. As for the refractive-index anisotropy ( $\Delta n$ ) of a liquid crystal layer, and the value of a product ( $\Delta n d$ ) with the thickness ( $d$ ) of a liquid crystal layer, it is desirable that they are 0.3 thru/or 1.2 micrometers, and it is still more desirable that they are 0.5 thru/or 1.0 micrometers.

[0054] On substrate of one of the two, liquid crystal is carrying out orientation of the HAN mold liquid crystal cell perpendicularly substantially, and it is desirable that the pre tilt angles on the substrate of another side are 0 thru/or 45 degrees. As for the refractive-index anisotropy ( $\Delta n$ ) of a liquid crystal layer, and the value of a product ( $\Delta n d$ ) with the thickness ( $d$ ) of a liquid crystal layer, it is desirable

that they are 0.1 thru/or 1.0 micrometers, and it is still more desirable that they are 0.3 thru/or 0.8 micrometers. The substrate of the side to which perpendicular orientation of the liquid crystal is carried out may be a substrate by the side of a reflecting plate, and may be a substrate by the side of a transparent electrode.

[0055] A reflective mold liquid crystal display can be used also in a dark display and the NOMA reeve rack mode which is clear display when high, when the no MARI White mode which is a dark display when high [ applied voltage is low, and ], clear display and, or applied voltage is low. The no MARI White mode is more desirable.

[0056] A [guest host reflective mold liquid crystal display component] guest host reflective mold liquid crystal display component has the structure where the laminating of a bottom substrate, the insulator layer between organic layers, a metallic reflection plate,  $\lambda/4$  plate, a bottom transparent electrode, the bottom orientation film, a liquid crystal layer, the upper orientation film, an upper transparent electrode, an optical diffusion plate, an upper substrate, and the acid-resisting layer was carried out to this order. A bottom substrate and an upper substrate consist of a glass plate or plastic film. TFT is attached between the bottom substrate and the insulator layer between organic layers. A liquid crystal layer consists of mixture of liquid crystal and dichroism coloring matter. A liquid crystal layer pours the mixture of liquid crystal and dichroism coloring matter into the cel gap currently formed by the spacer, and is obtained. Instead of forming an optical diffusion plate, an optical diffusion function may be given to a metallic reflection plate by attaching irregularity to the front face of a metallic reflection plate. As for an acid-resisting layer, it is desirable to also have the anti-dazzle function in addition to an acid-resisting function.

[0057]  $\lambda/4$  plate which cuts a phase contrast film roll and is obtained can be preferably used as  $\lambda/4$  plate of a reflective mold liquid crystal display component explained above. About the reflective mold liquid crystal display component equipped with  $\lambda/4$  plate, each official report of JP,6-222350,A, 8-36174, 10-268300, 10-292175, 10-293301, 10-311976, 10-319442, 10-325953, 10-333138, and 11-38410 has a publication.

[0058]

[Example] [The example 1 of a comparison]

(Production of the phase contrast film roll A) The following constituent was mixed and the cellulose acetate solution (dope) was prepared.

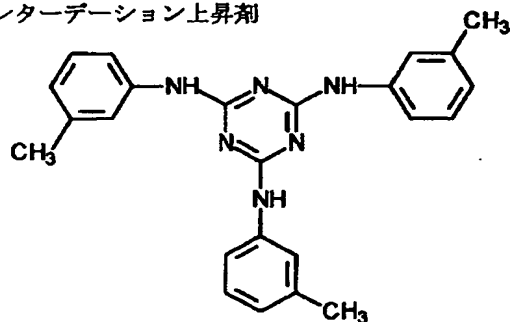
[0059]

----- cellulose acetate solution presentation -----  
 ----- cellulose acetate (whenever [ acetylation ] 59.5%) The 120 mass sections Triphenyl phosphate The 9.36 mass sections Biphenyl diphenyl phosphate The 4.68 mass sections The following retardation rise agent The 1.2 mass sections Tribenzylamine The 2.4 mass sections Methylene chloride 543.14 mass section Methanol 99.35 mass section n-butanol 19.87 mass sections -----

----- [0060]

[Formula 1]

レターデーション上昇剤



[0061] The dope was cast on the film production band using the band casting machine, and it dried for 5

minutes at 45 more degrees C after desiccation for 1 minute with the room temperature. In the condition of 30 mass %, after the amount of solvent residuals in the cellulose acetate film after desiccation exfoliated continuously from the band and dried the film for 10 minutes at 120 degrees C, it extended by one 1.52 times the scale factor of this in the direction parallel to the flow casting direction at 130 degrees C, and produced the long picture-like phase contrast film. It enabled it to contract a direction perpendicular to the extension direction of a film freely in the case of extension. The distance between extensions (distance between rolls in a roll slowing growth method) was adjusted so that a L/W ratio might be set to 2.7. moreover, the stress when extending -- 5.5kg/mm<sup>2</sup> it was . After it furthermore dried the long picture-like phase contrast film for 30 minutes at 120 degrees C and the amount of solvent residuals became 0.1 mass %, it rolled round in the shape of a roll, and the phase contrast film roll A whose thickness is 107 micrometers was obtained.

[0062] When the sample was cut from the periphery section of the phase contrast film roll A and the retardation value (Re) in the wavelength of 450nm, 550nm, 590nm, and 650nm was measured using the ellipsometer (M-150, Jasco Corp. make), they were 120.5nm, 137.5nm, 143.4nm, and 147.1nm, respectively. Therefore, this cellulose acetate film had attained  $\lambda/4$  in the large wavelength field. Furthermore, it was 1.50, when it asked for the refractive index  $n_x$  of the direction of a lagging axis in the film plane in the wavelength of 550nm, the refractive index  $n_y$  of a direction perpendicular to the lagging axis within a field, and the refractive index  $n_z$  of the thickness direction and the value of  $(n_x - n_z)/(n_x - n_y)$  was calculated from the refractometry by the ABBE refractive-index meter, and measurement of the angular dependence of a retardation.

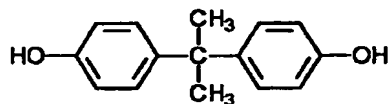
[0063] [The example 2 of a comparison]

(Production of the phase contrast film roll B) A sodium-hydroxide water solution and ion exchange water were taught to the reaction vessel, the monomers A and B which have the following structure in this were dissolved so that it might be set to A:B=32:68 by the mole ratio, and little hydro sulfide was added. Next, the methylene chloride was added to this and the phosgene was blown over about 60 minutes at 20 degrees C. After making p-ter-butylphenol add and emulsify furthermore, triethylamine was added, it stirred at 30 degrees C for about 3 hours, the reaction was terminated, and the polycarbonate polymer was obtained. This polymer was dissolved in the methylene chloride and the dope of solid content concentration 15 mass % was produced.

[0064]

[Formula 2]

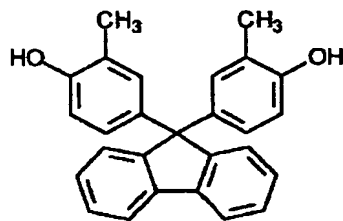
モノマーA



[0065]

[Formula 3]

モノマーB



[0066] The dope was cast on the film production band using the band casting machine, and it dried for 15 minutes at 45 degrees C after desiccation for 1 minute with the room temperature. In the condition of 30 mass %, after the amount of solvent residuals in the polycarbonate film after desiccation exfoliated continuously from the band and dried the film for 5 minutes at 120 degrees C, it extended by one about

1.0 times the scale factor of this in the direction which intersects perpendicularly with the flow casting direction at 130 degrees C, extended by one 2.5 times the scale factor of this at the temperature of 200 degrees C in the direction still more nearly parallel to the flow casting direction, and produced the long picture-like phase contrast film. It enabled it to contract a direction perpendicular to the extension direction of a film freely in the case of extension. The distance between extensions was adjusted so that a L/W ratio might be set to 3.7. moreover, the stress when extending -- 0.5kg/mm2 it was . After it furthermore dried the long picture-like phase contrast film for 30 minutes at 180 degrees C and the amount of solvent residuals became 0.1 mass %, it rolled round in the shape of a roll, and the phase contrast film roll B whose thickness is 95 micrometers was obtained.

[0067] When the sample was cut from the periphery section of the phase contrast film roll B and the retardation value (Re) in the wavelength of 450nm, 550nm, 590nm, and 650nm was measured using the ellipsometer (M-150, Jasco Corp. make), they were 105.3nm, 140.0nm, 154.0nm, and 158.3nm, respectively. Therefore, this polycarbonate film had attained lambda/4 in the large wavelength field. Furthermore, it was 1.60, when it asked for the refractive index nx of the direction of a lagging axis in the film plane in the wavelength of 550nm, the refractive index ny of a direction perpendicular to the lagging axis within a field, and the refractive index nz of the thickness direction and the value of (nx-nz)/(nx-ny) was calculated from the refractometry by the ABBE refractive-index meter, and measurement of the angular dependence of a retardation.

[0068] About each of the phase contrast film roll produced in the examples 1 and 2 of a [example 1] comparison The laminate film (the product made from SANE Science, trade name PAC-2-70G) of marketing with a thickness of 70 micrometers is used as a protective coat at one side (field of the side which was in contact with the film production band). It rolled round lamination and in the shape of a roll with the laminator, and the phase contrast film rolls CA (the phase contrast film roll A was used) and CB (the phase contrast film roll B was used) of this invention were obtained.

[0069] About each of the phase contrast film roll produced in the examples 1 and 2 of a [example 2] comparison The water solution which contains 680 gelatin 5 mass % and polyoxyethylene nonylphenyl ether 0.05 mass % in one side (field of the side which was in contact with the film production band) is applied and dried with a wire bar. The protective coat of 1-micrometer thickness was prepared, it rolled round in the shape of a roll, and the phase contrast film rolls DA (the phase contrast film roll A was used) and DB (the phase contrast film roll B was used) of this invention were obtained.

[0070] The roll whose [evaluation of blemish] surface roughness Ra is 1.0 and whose diameter is 150mm is arranged in 10 parallel, and as the protective coat became the roll side, it was made to run the phase contrast film roll produced in the examples 1 and 2 the condition for tension 10kg/width-of-face, and line speed/of 50m. It was made to run the roll of ten also about the phase contrast film roll similarly produced in the examples 1 and 2 of a comparison. The condition of a surface blemish was evaluated by viewing about the phase contrast film roll after making it run a roll. About the phase contrast film roll produced in the examples 1 and 2, the blemish was evaluated, after exfoliating a protective coat. The result of having evaluated the blemish of a phase contrast film roll surface is shown in the 1st table.

[0071]  
[Table 1]

The 1st table ----- Evaluation of a blemish -----	
-----	Example 1 of a comparison Phase contrast film roll A Example 2 of a blemish (parallel to transit direction) comparison countless on a front face Phase contrast film roll B Blemish (parallel to transit direction) example 1 countless on a front face Phase contrast film roll CA The blemish-less phase contrast film roll CB Blemish-less example 2 Phase contrast film roll DA With no blemish Phase contrast film roll DB Blemish-less -----
[0072] Furthermore, the phase contrast film roll produced in the example and the example of a comparison and the polarization film were continuously stuck using the binder, and the roll-like polarizing plate was produced, respectively. Under the present circumstances, when the phase contrast film roll produced in the example was used, with the field in which the protective coat of a phase contrast film roll was prepared, the polarization film is	

arranged in the field of the opposite side, makes, and stuck. The obtained polarizing plate was cut and it mounted in the liquid crystal display (in using the phase contrast film roll produced in the example, after exfoliating a protective coat). Consequently, compared with the case where the liquid crystal display which mounted the polarizing plate obtained from the phase contrast film roll produced in the example mounts the polarizing plate obtained from the phase contrast film roll of the example of a comparison, the defects which appear on the display screen, and adhering dust decreased in number sharply.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The retardation value (Re450) measured on the wavelength of 450nm, the retardation value measured on the wavelength of 550nm (Re550), And the retardation value (Re650) measured on the wavelength of 650nm It consists of a long picture-like polymer film with which are satisfied of the following type (1) and (2). And the refractive index  $n_x$  of the direction of a lagging axis within this polymer film side, the refractive index  $n_y$  of a direction perpendicular to the lagging axis within a field, And the long picture-like phase contrast film with which the refractive index  $n_z$  of the thickness direction is satisfied of the relation of  $0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$  The phase contrast film roll which it comes to roll round where the laminating of the protective coat which can exfoliate is carried out without damaging the front face of this film on the front face of one [ at least ] of these in the shape of a roll.

$0.6 < (Re450) / (Re550) < 0.97$  : (1)

$1.01 < (Re650) / (Re550) < 1.4$  : (2)

[Claim 2] The phase contrast film roll according to claim 1 characterized by this protective coat consisting of a water-soluble polymer.

[Claim 3] The phase contrast film roll according to claim 2 this whose water-soluble polymer is characterized by being the partial hydrolysate of the gelatin, albumin, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, a pullulan, ZANTANGAMU, pectin, sodium alginate, starch, polyvinyl alcohol, a polyethylene glycol, a Polly N-methyl pyrrolidone, polyacrylamide, an acrylic-acid copolymer, a methacrylic-acid copolymer, a vinylbenzene sulfonic-acid copolymer, or the maleic-anhydride copolymers.

[Claim 4] The phase contrast film roll according to claim 1 characterized by using the polymer film beforehand formed from the synthetic polymer as this protective coat.

[Claim 5] The phase contrast film roll according to claim 1 characterized by the thickness of this protective coat being in 0.1 thru/or the range of 100 micrometers.

[Claim 6] The phase contrast film roll according to claim 1 characterized by this polymer film consisting of a polycarbonate or a denaturation polycarbonate.

[Claim 7] The phase contrast film roll according to claim 1 characterized by being the cellulose acetate film with which this polymer film contains the compound which has at least two aromatic series rings, and has the molecular structure which does not carry out steric hindrance of the conformation of two aromatic series rings.

[Claim 8] The process which casts the polymer solution containing a polymer and a solvent on a temporary base material by the solution casting method, and forms a long picture-like polymer film, The process which forms the long picture-like phase contrast film which consists of a polymer film which has a predetermined optical property by exfoliating from a temporary base material and subsequently extending this polymer film, The manufacture approach of a phase contrast film roll given in the term of either claim 1 characterized by including the process which rolls round the phase contrast film in which the process established possible [ exfoliation / protective coat ] on one [ at least ] front face of this phase contrast film and the protective coat were prepared to the shape of a roll or thru/or 7.

[Claim 9] The manufacture approach of the phase contrast film roll according to claim 8 characterized by preparing in the field of the side which was in contact with the temporary base material of the polymer film using this protective coat as a phase contrast film.

---

[Translation done.]

**書誌**

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】特開2002-267844(P2002-267844A)  
(43)【公開日】平成14年9月18日(2002. 9. 18)  
(54)【発明の名称】位相差フィルムロール及びその製造方法  
(51)【国際特許分類第7版】

G02B 5/30  
B29C 55/02  
C08J 5/18 CEP  
// B29K101:00  
B29L 7:00  
11:00  
C08L 1:12

**【FI】**

G02B 5/30  
B29C 55/02  
C08J 5/18 CEP  
B29K101:00  
B29L 7:00  
11:00  
C08L 1:12

【審査請求】未請求

【請求項の数】9

【出願形態】OL

【全頁数】13

(21)【出願番号】特願2001-71485(P2001-71485)

(22)【出願日】平成13年3月14日(2001. 3. 14)

(71)【出願人】

【識別番号】000005201

【氏名又は名称】富士写真フイルム株式会社

【住所又は居所】神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)【発明者】

【氏名】伊藤 洋士

【住所又は居所】神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)【代理人】

【識別番号】100074675

【弁理士】

【氏名又は名称】柳川 泰男

【テーマコード(参考)】

2H049  
4F071  
4F210

**【Fターム(参考)】**

2H049 BA03 BA06 BA07 BB33 BB44 BB49 BB54 BC03 BC22

4F071 AA09 AA50 AA78 AF30 AF31Y AF35Y AH16 BA02 BB02 BC01 BC02

4F210 AA01 AG01 AG03 AH73 QC02 QG01 QG18

## 要約

## (57)【要約】

【課題】ロール状位相差フィルムから作製された偏光板を液晶表示装置に用いた場合に、表示画面に生じる欠陥やゴミの付着を減少すること。

【解決手段】波長450、550、および650nmでのレターデーション値(Re450、Re550、およびRe650)が、下記式(1)と(2)を満たす長尺状ポリマーフィルムからなり、該フィルム面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ 、および厚み方向の屈折率 $n_z$ が、 $0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ を満たす長尺状位相差フィルムが、その少なくとも一方の表面に剥離可能な保護膜が積層された状態でロール状に巻き取られてなる位相差フィルムロール。

$$0.6 < (\text{Re450}) / (\text{Re550}) < 0.97 : (1)$$
$$1.01 < (\text{Re650}) / (\text{Re550}) < 1.4 : (2)$$

## 請求の範囲

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)、および波長650nmで測定したレターデーション値(Re650)が、下記式(1)および(2)を満足する長尺状ポリマーフィルムからなり、そして該ポリマーフィルム面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ 、および厚み方向の屈折率 $n_z$ が、 $0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ の関係を満足する長尺状位相差フィルムが、その少なくとも一方の表面に、該フィルムの表面を傷付けることなく剥離可能な保護膜が積層された状態でロール状に巻き取られてなる位相差フィルムロール。

$$0.6 < (\text{Re450}) / (\text{Re550}) < 0.97 : (1)$$
$$1.01 < (\text{Re650}) / (\text{Re550}) < 1.4 : (2)$$

【請求項2】該保護膜が、水溶性ポリマーからなることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルムロール。

【請求項3】該水溶性ポリマーが、ゼラチン、アルブミン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、プルラン、ゼンタンガム、ペクチン、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリ-N-メチルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、および無水マレイン酸共重合体のうちのいずれかの部分加水分解物であることを特徴とする請求項2に記載の位相差フィルムロール。

【請求項4】該保護膜として、合成ポリマーから予め形成されたポリマーフィルムを用いることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルムロール。

【請求項5】該保護膜の厚さが、0.1乃至100 $\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルムロール。

【請求項6】該ポリマーフィルムが、ポリカーボネートまたは変性ポリカーボネートからなることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルムロール。

【請求項7】該ポリマーフィルムが、芳香族環を少なくとも二つ有し、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しない分子構造を有する化合物を含むセルロースアセテートフィルムであることを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルムロール。

【請求項8】ポリマーと溶媒とを含むポリマー溶液を溶液流延法により仮支持体上に流延して長尺状ポリマーフィルムを形成する工程、該ポリマーフィルムを仮支持体から剥離し、次いで延伸することにより所定の光学特性を有するポリマーフィルムからなる長尺状位相差フィルムを形成する工程、該位相差フィルムの少なくとも一方の表面に保護膜を剥離可能に設ける工程、そして保護膜が設けられた位相差フィルムをロール状に巻き取る工程を含むことを特徴とする請求項1乃至7のうちのいずれかの項に記載の位相差フィルムロールの製造方法。

【請求項9】該保護膜を、位相差フィルムとして用いるポリマーフィルムの、仮支持体に接していた側の面に設けることを特徴とする請求項8に記載の位相差フィルムロールの製造方法。

## 詳細な説明

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマーフィルムからなる位相差フィルムに関する。特に本発明は、液晶表示装置に用いられる $\lambda/4$ 板もしくは $\lambda/2$ 板、光ディスクの書き込み用の光ピックアップ装置に用いられる $\lambda/4$ 板、および反射防止膜として用いられる $\lambda/4$ 板として用いることのできる位相差フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 $\lambda/4$ 板および $\lambda/2$ 板などに代表される位相差フィルムは、反射防止膜や液晶表示装置に関連する多くの用途に用いられている。しかし、 $\lambda/4$ 板あるいは $\lambda/2$ 板と称していても、ある特定波長に対して $\lambda/4$ や $\lambda/2$ を達成しているものが大部分であった。特開平5-27118号および同5-27119号の各公報には、レターデーションが大きい複屈折性フィルムと、レターデーションが小さい複屈折性フィルムを、それらの光軸が互いに直交するように積層させた位相差フィルムが開示されている。二枚のフィルムのレターデーションの差が可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ または $\lambda/2$ であれば、位相差フィルムは理論的には、可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ 板または $\lambda/2$ 板として機能する。

【0003】特開平10-68816号公報に、特定波長において $\lambda/4$ となっているポリマーフィルムと、それと同一材料からなり同じ波長において $\lambda/2$ となっているポリマーフィルムとを積層させて、広い波長領域で $\lambda/4$ が得られる位相差フィルムが開示されている。特開平10-90521号公報にも、二枚のポリマーフィルムを積層することにより広い波長領域で $\lambda/4$ を達成できる位相差フィルムが開示されている。特開平2000-137116号、国際特許出願WO00/26705号および同WO00/65384号の各明細書には、従来複数枚のポリマーフィルムを用いて得られていた広帯域 $\lambda/4$ 板を一枚のポリマーフィルムで実現し、さらに、この $\lambda/4$ 板を反射型液晶表示装置に用いた場合に、十分にコントラスト特性を改善できることが記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような $\lambda/4$ 板もしくは $\lambda/2$ 板などの位相差フィルムを実現するポリマーフィルムは、ロール状に巻き取られて偏光板メーカーに出荷されることが多い。偏光板メーカーにおいては、入荷したロール状の位相差フィルムを巻き出して、偏光板（または偏光膜）などと貼り合わせる。このような工程に関しての本発明者の検討の結果、貼り合わせの工程において、位相差フィルム（ポリマーフィルム）の引掻強度が低いために、擦り傷やゴミを発生し、ウェブハンドリングしにくいという問題があった。また、貼り合わせ後の位相差フィルムと偏光板は、さらに液晶表示装置に貼り合わされる。このような貼り合わせの工程においても、位相差フィルムは製造設備に設けられた多数のロールにより搬送されるために、ロールによる擦り傷を生じたり、ゴミが付着する問題のあることがわかった。このような位相差フィルムの表面に発生した擦り傷や、位相差フィルムに付着したゴミは、液晶表示装置の表示画面上で、欠陥として現れる問題があった。

【0005】従って、本発明の目的は、 $\lambda/4$ 板（もしくは $\lambda/2$ 板）として利用できるポリマーフィルムからなる位相差フィルムの傷つきやゴミの付着を防止し、歩留まりの高いロール状の位相差フィルムを提供することにある。別の本発明の目的は、傷付きやゴミの付着を防止することで、位相差フィルムを、液晶表示装置などに代表される様々な用途に問題なく使用することを可能とすることにもある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、長尺状の位相差フィルムを、その少なくとも一方の面に剥離可能な保護膜が積層された状態でロール状に巻き取ることで、表面の傷やゴミの付着が防止できることを見出した。このような保護膜の詳細については後述する。本発明は、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)、および波長650nmで測定したレターデーション値(Re650)が、下記式(1)および(2)を満足する長尺状ポリマーフィルムからなり、そして該ポリマーフィルム面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ 、および厚み方向の屈折率 $n_z$ が、 $0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ の関係を満足する長尺状位相差フィルムが、その少なくとも一方の表面に、該フィルムの表面を傷付けることなく剥離可能な保護膜が積層された状態でロール状に巻き取られてなる位相差フィルムロールにある。

$0.6 < (Re450) / (Re550) < 0.97$ : (1)

1.  $0.01 < (Re650) / (Re550) < 1.4 : (2)$

【0007】本発明の位相差フィルムロールは、ポリマーと溶媒とを含むポリマー溶液を溶液流延法により仮支持体上に流延して長尺状ポリマーフィルムを形成する工程、該ポリマーフィルムを仮支持体から剥離し、次いで延伸することにより所定の光学特性を有するポリマーフィルムからなる長尺状位相差フィルムを形成する工程、該位相差フィルムの少なくとも一方の表面に保護膜を剥離可能に設ける工程、そして保護膜が設けられた位相差フィルムをロール状に巻き取る工程を含む製造方法により有効に製造することができる。上記保護膜は、位相差フィルムとして用いるポリマーフィルムの、仮支持体に接していた側の面に設けることが好ましい。

【0008】本発明の位相差フィルムロールの好ましい態様は下記の通りである。

(1) 保護膜が、水溶性ポリマーからなる。

(2) 水溶性ポリマーが、ゼラチン、アルブミン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、プルラン、ザンタンガム、ペクチン、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリ-N-メチルピロリドン、ポリアクリルアミド、またはアクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、および無水マレイン酸共重合体のうちのいずれかの部分加水分解物である。

(3) 保護膜として、合成ポリマーから予め形成されたポリマーフィルムを用いる。

(4) 保護膜の厚さが、0.1乃至100 $\mu$ mの範囲にある。

(5) ポリマーフィルムが、ポリカーボネートまたは変性ポリカーボネートからなる。

(6) ポリマーフィルムが、芳香族環を少なくとも二つ有し、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しない分子構造を有する化合物を含むセルロースアセテートフィルムである。

【0009】

【発明の効果】本発明者は、ポリマーフィルムからなる長尺状位相差フィルムを、その少なくとも一方の表面に剥離可能な保護膜を積層した状態でロール状に巻き取ることで、位相差フィルム表面の傷付きやゴミの付着を防止することに成功した。位相差フィルムは、ロール状に巻き取られた状態で出荷され、偏光板（あるいは液晶表示装置）の製造工程において多数のロールにより搬送されることが多い。本発明の位相差フィルムロールは、位相差フィルムを用いた偏光板などの製造工程において、傷付きの発生する工程を経た後に所望の場所において表面に設けられた保護膜を剥離することができる。従って、本発明の位相差フィルムロールを用いることで、従来の位相差フィルムを取り扱う上で問題となっていた表面の傷付きなどを効果的に防止することができ、実用的な使用に適した位相差フィルムを提供することができる。本発明の位相差フィルムロールを液晶表示装置に用いることで、表示画面に現れる欠陥を減少できるため、液晶表示装置（または偏光板）の歩留まりを向上することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】[位相差フィルムロール]本発明の位相差フィルムロールは、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)、および波長650nmで測定したレターデーション値(Re650)が下記式(1)および(2)を満たし、かつフィルムの面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ 、および厚み方向の屈折率 $n_z$ が、 $0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ の関係を満足する長尺状位相差フィルム（一枚のフィルムからなることが好ましい）の少なくとも一方の面に、剥離可能な保護膜を積層した状態でロール状に巻き取ることで得られる。

$0.6 < Re(450) / Re(550) < 0.97$  (1)

$0.01 < Re(650) / Re(550) < 1.4$  (2)

【0011】レターデーション値(Re)は、下記式に従って算出する。

レターデーション値(Re) =  $(n_x - n_y) \times d$  式中、 $n_x$ は、位相差フィルムの面内の遅相軸方向の屈折率（面内の最大屈折率）であり； $n_y$ は、位相差フィルムの面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり；そして、 $d$ は、位相差フィルムの厚さ(nm)である。

【0012】さらに、位相差フィルムは下記式を満足する。

$0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$  式中、 $n_z$ は、位相差フィルムの厚み方向の屈折率である。液晶表示装置に用いた場合の視野角の観点から、 $1.2 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 1.8$ であることが好ましく、更に好ましいのは $1.3 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 1.7$ である。

【0013】位相差フィルムを構成するポリマーフィルム（通常は一枚）の厚さは、5乃至1000 $\mu$ mであることが好ましく、10乃至500 $\mu$ mであることがさらに好ましく、40乃至200 $\mu$ mであることがさらに好ましく、70

乃至120 $\mu$ mであることが最も好ましい。

【0014】位相差フィルムを $\lambda/4$ 板として使用する場合は、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が100乃至125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が120乃至160nmであり、そして、 $\text{Re590}-\text{Re450} \geq 2\text{nm}$ の関係を満足する。 $\text{Re590}-\text{Re450} \geq 5\text{nm}$ であることがさらに好ましく、 $\text{Re590}-\text{Re450} \geq 10\text{nm}$ であることが最も好ましい。波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が108乃至120nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)が125乃至142nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が130乃至152nmであり、そして、 $\text{Re590}-\text{Re550} \geq 2\text{nm}$ の関係を満足することが好ましい。 $\text{Re590}-\text{Re550} \geq 5\text{nm}$ であることがさらに好ましい。また、 $\text{Re550}-\text{Re450} \geq 10\text{nm}$ であることも好ましい。

【0015】位相差フィルムを $\lambda/2$ 板として使用する場合は、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が200乃至250nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が240乃至320nmであり、そして、 $\text{Re590}-\text{Re450} \geq 4\text{nm}$ の関係を満足する。 $\text{Re590}-\text{Re450} \geq 10\text{nm}$ であることがさらに好ましく、 $\text{Re590}-\text{Re450} \geq 20\text{nm}$ であることが最も好ましい。波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が216乃至240nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)が250乃至284nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が260乃至304nmであり、そして、 $\text{Re590}-\text{Re550} \geq 4\text{nm}$ の関係を満足することが好ましい。また $\text{Re590}-\text{Re550} \geq 10\text{nm}$ であることがさらに好ましく、 $\text{Re590}-\text{Re550} \geq 20\text{nm}$ であることが最も好ましい。また、 $\text{Re550}-\text{Re450} \geq 20\text{nm}$ であることも好ましい。

【0016】[ポリマー]位相差フィルムとして用いるポリマーフィルムを構成するポリマーに特に限定はないが、可視光の透過率が80%以上であるポリマーを用いることが好ましい。ポリマーの例としては、ポリカーボネート、変性ポリカーボネート、およびセルロースエステル(特に好ましくはセルロースアセテート)を挙げることができる。 $\lambda/4$ 板(もしくは $\lambda/2$ 板)を実現するのに好ましいセルロースエステルの詳細については、国際特許出願WO00/65384号明細書に、ポリカーボネートおよび変性ポリカーボネートの詳細については、国際特許出願WO00/26705号明細書に記載されている。

【0017】[ポリマーフィルムの製造]ポリマーフィルムは溶液流延法により製造する。溶液流延法で用いる溶媒として有機溶媒を用いるソルベントキャスト法によりポリマーフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、ポリマーを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ および $-\text{COO}-$ )のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0018】炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0019】一般的な方法でポリマー溶液を調製できる。一般的な方法とは、0 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度(常温または高温)で処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素(特にメチレンクロリド)を用いることが好ましい。ポリマーの量は、得られる溶液中に10乃至40質

量%含まれるように調整する。ポリマーの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温（0乃至40℃）でポリマーと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、ポリマーと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

【0020】各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0021】溶解するポリマーがセルロースアセテートの場合、冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもポリマーを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でポリマーを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にポリマーを攪拌しながら徐々に添加する。ポリマーの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましい。ポリマーの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0022】次に、混合物を-100乃至-10℃（好ましくは-80乃至-10℃、さらに好ましくは-50乃至-20℃、最も好ましくは-50乃至-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30乃至-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、ポリマーと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を、冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0023】さらに、これを0乃至200℃（好ましくは0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、最も好ましくは0乃至50℃）に加熱すると、有機溶媒中にポリマーが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加熱してもよい。加熱速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加熱速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、加熱速度は、加熱を開始する時の温度と最終的な加熱温度との差を、加熱を開始してから最終的な加熱温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加熱の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0024】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加熱操作において、冷却時に加圧し、加熱時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10℃程度の温度で保存する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの平均酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0025】調製したポリマー溶液（ドープ）から、溶液流延法（好ましくはソルベントキャスト法）により長尺状のポリマーフィルムを製造する。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形

成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

【0026】ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延した2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。本発明に従い調製した溶液(ドープ)は、この条件を満足する。製造するフィルムの厚さは、40乃至120 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、70乃至100 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0027】[レターデーション上昇剤]ポリマーフィルム(特に好ましくはセルロースアセテートフィルム)には、レターデーション上昇剤を添加することが好ましい。レターデーション上昇剤としては、芳香族環を少なくとも二つ有し、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しない分子構造を有する化合物を使用できる。レターデーション上昇剤は、ポリマー(特に好ましくはセルロースアセテート)100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用することが好ましい。少なくとも二つの芳香族環を有する化合物は、炭素原子7個分以上の $\pi$ 結合性の平面を有する。二つの芳香族環の立体配座を立体障害しなければ、二つの芳香族環は、同一平面を形成する。ポリマーフィルムのレターデーションを上昇させるためには、複数の芳香族環により同一平面を形成することが重要である。本明細書において、「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6員環(すなわち、ベンゼン環)であることが特に好ましい。

【0028】芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1,3,5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1,3,5-トリアジン環が好ましい。

【0029】レターデーション上昇剤が有する芳香族環の数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至12であることがより好ましく、2乃至8であることがさらに好ましく、2乃至6であることが最も好ましい。3以上の芳香族環を有する場合、少なくとも二つの芳香族環の立体配座を立体障害しなければよい。二つの芳香族環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場合、(b)単結合で直結する場合および(c)連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。レターデーション上昇機能の観点では、(a)~(c)のいずれでもよい。ただし、(b)または(c)の場合は、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しないことが必要である。

【0030】(a)の縮合環(二つ以上の芳香族環の縮合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、ナфтаセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。(b)の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0031】(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{S}-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

c1:  $-\text{CO}-\text{O}-\text{c}2$ :  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{c}3$ :  $-\text{アルキレン}-\text{O}-\text{c}4$ :  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{c}5$ :  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{c}6$ :  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{c}7$ :  $-\text{O}-\text{アルキレン}-\text{O}-\text{c}8$ :  $-\text{CO}-\text{アルケニレン}-\text{c}9$ :  $-\text{CO}-\text{アルケニレン}-\text{NH}-\text{c}10$ :  $-\text{CO}-\text{アルケニレン}-\text{O}-\text{c}11$ :  $-\text{アルキレン}-\text{CO}-\text{O}-\text{アルキレン}-\text{O}-\text{CO}-\text{アルキレン}-\text{c}12$ :  $-\text{O}-\text{アルキレン}-\text{CO}-\text{O}-\text{アルキレン}-\text{O}-\text{CO}-\text{アルキレン}-\text{O}-\text{c}13$ :  $-\text{O}-\text{CO}-\text{アルキレン}-\text{CO}-\text{O}-\text{c}14$ :  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{アルケニレン}-\text{c}15$ :  $-\text{O}-\text{CO}-\text{アルケニレン}-$ 【0032】芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。ただし、置換基は、二つの芳香族環の立体配座を立体障害しないことが必要である。立体障害では、置換基の種類および位置が問題になる。置換基の種類としては、立体的に嵩高い置換基(例えば、3級アルキル基)が立体障害を起こしやすい。置換基の位置としては、芳香族環の結合に隣接する位置(ベンゼン環の場合はオルト位)が置換された場合に、立体障害が生じやすい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0033】アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有していてもよい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例には、メチル、エチル、 $n$ -ブチル、 $n$ -ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルキケニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0034】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基(例、アルコキシ基)を有していてもよい。アルコキシ基の(置換アルコキシ基を含む)例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0035】アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよび $n$ -オクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスル

アモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモルホリノが含まれる。

【0036】レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。レターデーション上昇剤の沸点は、260℃以上であることが好ましい。レターデーション上昇剤の具体例としては、特開2000-111914、同2000-275434号、PCT/JPO0/02619号明細書に記載の化合物があげられる。

【0037】[延伸によるRe値のコントロール]ポリマーフィルムは、延伸処理によって屈折率(面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ および厚み方向の屈折率 $n_z$ )を調節することが好ましい。固有複屈折率が正であると、ポリマー鎖が配向した方向に屈折率が高くなる。このような固有複屈折率が正のポリマーを延伸すると、通常、屈折率は、 $n_x > n_y \geq n_z$ となる。これは、面内の方向に配向したポリマー鎖が、延伸によってx成分が多くなり、z成分が最も小さくなるためである。これにより、 $0.5 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の関係を満足することができる。さらに、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ の関係を満足するためには、一軸延伸の延伸倍率を制御するか、あるいはアンバランスな二軸延伸を実施して屈折率を調整すればよい。

【0038】具体的には、最大の延伸倍率 $SA$ と、その延伸方向に垂直な方向の延伸倍率 $SB$ とが、 $1 < SA / SB \leq 3$ の関係を満足するように、一軸延伸またはアンバランス二軸延伸を実施すればよい。延伸倍率は、延伸する前の長さを1とする場合の相対的な値である。 $SB$ は、1未満の値となる(言い換えると収縮する)場合もある。上記式の関係を満足すれば、 $SB$ は1未満の値であってもよい。さらに、延伸倍率は、正面レターデーションが $\lambda/4$ または $\lambda/2$ となるように調整する。

【0039】延伸処理は、同時処理であっても、逐次処理であってもよいが、ムラの観点から逐次延伸が好ましい。逐次延伸の場合、最大延伸する方向はフィルムの搬送方向と一致することが好ましく、ロール間延伸法を用いることが好ましい。該延伸方法の場合、ロール間距離( $L$ )と該フィルム幅( $W$ )の比である $L/W$ を大きくすれば、するほど幅方向でのムラは小さくなり、最低でも2.0以上とすることが必要である。ウェブをハンドリングする上でロール間距離が大きくなりすぎると、ハンドリングが不安定になるため、 $L/W$ は5.0以下であることが好ましい。従って、位相差フィルムを得るには $L/W$ が、2.0乃至5.0の範囲にあることが好ましく、2.5乃至4.0の範囲にあることが、さらに好ましい。該延伸方向と垂直方向に延伸する場合には、テンター延伸装置を用いることが好ましい。

【0040】延伸温度はポリマーのガラス転移温度より10℃以上高く、結晶化温度より20℃以上低い温度が好ましく、ガラス転移温度より10℃以上高く、結晶化温度より40℃以上低い温度がさらに好ましい。ここで、ガラス転移温度と結晶化温度は示差走査熱量計(DSC)を用い、昇温速度10℃/minで測定したときの値である。延伸速度は特に制限はないが、1%/秒乃至40%/秒の範囲にあることが好ましい。40%/秒以上の延伸速度の場合には、レターデーションのムラが発生しやすい。延伸処理は、複数回行われてもよく、同時処理であっても逐次処理であってもよい。延伸時の残留溶剂量は、共流延法で製膜したフィルムである場合、0乃至5質量%の範囲にあることが好ましく、0乃至2質量%の範囲にあることがさらに好ましい。単層流延法の場合には5乃至60質量%の範囲にあることが好ましく、10乃至50質量%の範囲にあることがさらに好ましく、10乃至40質量%の範囲にあることが最も好ましい。

【0041】延伸処理したフィルムに熱処理を施しても良い。熱処理温度はポリマーフィルムのガラス転移温度より20℃低い値から10℃高い温度で行うことが好ましい。熱処理時間は1秒間乃至3分間の範囲にあることが好ましく、1秒間乃至2分間の範囲にあることがさらに好ましく、1秒間乃至1分間の範囲にあることが最も好ましい。加熱方法はゾーン加熱であっても、赤外線ヒータのような部分加熱であっても良い。

【0042】[保護膜]本発明において、長尺状ポリマーフィルムからなる位相差フィルムの少なくとも一方の面には、剥離可能な保護膜が設けられる。保護膜はポリマー溶液を塗布することにより設けてもよいし、予め作製したポリマーフィルムを貼り合わせることににより設けてもよい。保護膜を設けた後に、位相差フィルムをロール状に巻き取ることで本発明の位相差フィルムロールが得られる。保護膜の厚さは、0.1乃至100μmの範囲にあることが好ましい。

【0043】保護膜をポリマー溶液の塗布により設ける場合、ポリマーとしては無色透明なポリマーを用いることが好ましい。ベタ付きを防ぐために、ポリマーの $T_g$ は室温(25℃)以上であることが好ましい。ポリマーは、位相差フィルムを溶剤で犯す懸念のない水または溶剤に可溶なポリマーであることが好ましい。水溶性ポリマーの例としては、ゼラチン、アルブミン等のタンパク質、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、プルラン、ゼンタンガム、ペクチン、アルギン酸

ソーダ、でんぷん等の糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリ-N-メチルピロリドン、ポリアクリルアミド、そしてアクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、および無水マレイン酸共重合体の部分加水分解物等の合成ポリマー等が挙げられる。

【0044】また位相差フィルムに影響のない溶剤を用いる場合には、その溶剤に可溶なポリマーを用いればよい。このようなポリマーの例としては、セルロースブチレートフタレート、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン-ビニルトルエン、ポリブチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等の合成ポリマーが挙げられる。位相差フィルムとして用いられるポリマーフィルムを犯す懸念のない溶剤を適宜選定し、その溶剤と、その溶剤に可溶なポリマーから塗布液を作製して、保護膜を塗設すればよい。また、保護膜の塗設は、公知の方法(例えば、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法、ロールコーティング法など)により実施することができる。

【0045】位相差フィルムとしてセルロースアセテートフィルムを用いる場合、位相差フィルムに影響のない溶剤の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、シクロヘキサノール、エーテル、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、四塩化炭素などを挙げることができる。位相差フィルムとしてポリカーボネートフィルムを用いる場合、位相差フィルムに影響のない溶剤の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、ベンジルアルコールなどを挙げることができる。塗布液の塗れ性を良好にするために、位相差フィルム表面に、コロナ、グロー、あるいは火炎処理のような処理を施すことが好ましい。

【0046】また、保護膜として、予め作製したポリマーフィルムを貼り合わせる場合には、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリ塩化ビニリデン等の薄いフィルムを(加圧ローラなどを用いて)ラミネートすればよい。

【0047】保護膜の力学的強度を更に良化させるために、用いられるポリマーを架橋させることができる。また保護膜中にはこれらのポリマー以外に、接着を防ぐためのマツト剤、滑り性を良化させるための滑り剤、帯電防止のための帯電防止剤等を添加してもよい。

【0048】本発明の位相差フィルムは、ポリマー(好ましくはポリカーボネート系ポリマー、もしくはセルロース系ポリマー)と溶媒とを含むポリマー溶液を溶液流延法により仮支持体(バンドもしくはドラムなど)上に流延して長尺状ポリマーフィルムを形成する工程、該ポリマーフィルムを仮支持体から剥離し、次いで延伸することにより所定の光学特性を有するポリマーフィルムからなる長尺状位相差フィルムを形成する工程、該位相差フィルムの少なくとも一方の表面に保護膜を剥離可能に設ける工程、そして保護膜が設けられた位相差フィルムをロール状に巻き取る工程を経ることで製造することができる。保護膜は、位相差フィルムとして用いるポリマーフィルムの、仮支持体に接していた側の面に設けることが好ましい。

【0049】保護膜は、位相差フィルムの温度が10乃至50℃の範囲にある状態で設けることが好ましく、温度が高い場合には冷風を吹き付けるなど適当な方法で冷却することが好ましい。

【0050】[円偏光板] $\lambda/4$ 板と偏光膜とを、 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と偏光膜の偏光軸との角度が実質的に45°になるように積層すると円偏光板が得られる。実質的に45°とは、40乃至50°であることを意味する。 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸の平均的な方向と偏光膜の偏光軸との角度は、41乃至49°であることが好ましく、42乃至48°であることがより好ましく、43乃至47°であることがさらに好ましく、44乃至46°であることが最も好ましい。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光膜の偏光軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。偏光膜の $\lambda/4$ 板とは反対側の面には、透明保護膜を設けることが好ましい。

【0051】[反射型液晶表示素子]反射型液晶表示装置は、下基板、反射電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、透明電極、上基板、 $\lambda/4$ 板、そして偏光膜からなる。下基板と反射電極が反射板を構成する。下配向膜～上配向膜が液晶セルを構成する。 $\lambda/4$ 板は、反射板と偏光膜との間の任意の位置に配置することができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設ける。カラーフィルター層は、反射電極と下配向膜との間、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。反射電極の代わりに透明電極を用いて、別に反射板を取り付けてもよい。透明電極と組み合わせて用いる反射板としては、金属板が好ましい。反射板の表面が平滑であると、正反射成分のみが反射されて視野角が狭くなる場合がある。そのため、反射板の表面に凹凸構造(特許275620号公報記載)を導入することが好ましい。反射板の表面が平坦である場合は(表面に凹凸構造を導入する代わりに)、偏光膜の片側(セル側あるいは外側)に光拡

散フィルムを取り付けてもよい。

【0052】液晶セルは、TN(twisted nematic)型、STN(Supper Twisted Nematic)型またはHAN(Hybrid Aligned Nematic)型であることが好ましい。TN型液晶セルのツイスト角は、40乃至100°であることが好ましく、50乃至90°であることがさらに好ましく、60乃至80°であることが最も好ましい。液晶層の屈折率異方性( $\Delta n$ )と液晶層の厚み(d)との積( $\Delta nd$ )の値は、0.1乃至0.5 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.2乃至0.4 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0053】STN型液晶セルのツイスト角は、180乃至360°であることが好ましく、220乃至270°であることがさらに好ましい。液晶層の屈折率異方性( $\Delta n$ )と液晶層の厚み(d)との積( $\Delta nd$ )の値は、0.3乃至1.2 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.5乃至1.0 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0054】HAN型液晶セルは、片方の基板上では液晶が実質的に垂直に配向しており、他方の基板上のプレチルト角が0乃至45°であることが好ましい。液晶層の屈折率異方性( $\Delta n$ )と液晶層の厚み(d)との積( $\Delta nd$ )の値は、0.1乃至1.0 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.3乃至0.8 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。液晶を垂直配向させる側の基板は、反射板側の基板であってもよいし、透明電極側の基板であってもよい。

【0055】反射型液晶表示装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリーホワイトモードでも、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも用いることができる。ノーマリーホワイトモードの方が好ましい。

【0056】[ゲストホスト反射型液晶表示素子]ゲストホスト反射型液晶表示素子は、下基板、有機層間絶縁膜、金属反射板、 $\lambda/4$ 板、下透明電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、上透明電極、光拡散板、上基板および反射防止層が、この順に積層された構造を有する。下基板および上基板は、ガラス板またはプラスチックフィルムからなる。下基板と有機層間絶縁膜との間には、TFTが取り付けられている。液晶層は、液晶と二色性色素との混合物からなる。液晶層は、スペーサーにより形成されているセルギャップに液晶と二色性色素との混合物を注入して得られる。光拡散板を設ける代わりに、金属反射板の表面に凹凸を付けることで、金属反射板に光拡散機能を付与してもよい。反射防止層は、反射防止機能に加えて、防眩機能も有していることが好ましい。

【0057】位相差フィルムロールを切断して得られる $\lambda/4$ 板は、上記で説明した反射型液晶表示素子の $\lambda/4$ 板として好ましく使用できる。 $\lambda/4$ 板を備えた反射型液晶表示素子については、特開平6-222350号、同8-36174号、同10-268300号、同10-292175号、同10-293301号、同10-311976号、同10-319442号、同10-325953号、同10-333138号、および同11-38410号の各公報に記載がある。

【0058】

【実施例】[比較例1]

(位相差フィルムロールAの作製)下記の組成物を混合して、セルロースアセテート溶液(ドープ)を調製した。

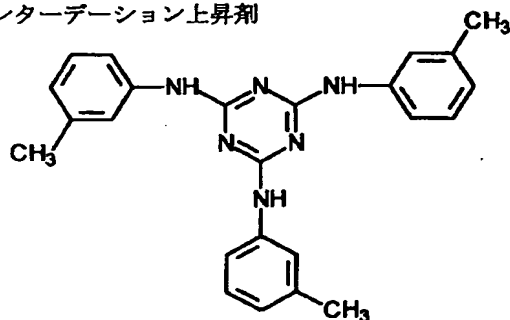
【0059】

	セルロースアセテート溶液組成
	セル
ロースアセテート(酢化度59.5%)	120質量部
トリフェニルホスフェート	9.36質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート	4.68質量部
下記のレターデーション上昇剤	1.2質量部
トリベンジルアミン	2.4質量部
メチレンクロリド	543.14質量部
メタノール	99.35質量部
n-ブタノール	19.87質量部

【0060】

【化1】

レターデーション上昇剤



【0061】バンド流延機を用いてドープを製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、さらに45℃で5分間乾燥した。乾燥後のセルロースアセテートフィルム中の溶剤残留量が30質量%の状態、フィルムをバンドから連続的に剥離し、120℃で10分間乾燥した後、130℃で流延方向と平行な方向に1.52倍の倍率で延伸して長尺状位相差フィルムを作製した。延伸の際には、フィルムの延伸方向と垂直な方向は自由に収縮できるようにした。L/W比が2.7となるように延伸間距離(ロール間延伸法におけるロール間距離)を調整した。また、延伸したときの応力は5.5kg/mm<sup>2</sup>であった。さらに長尺状位相差フィルムを120℃で30分間乾燥して溶剤残留量が0.1質量%となった後にロール状に巻き取り、厚さが107μmの位相差フィルムロールAを得た。

【0062】位相差フィルムロールAの外周部からサンプルを切断し、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長450nm、550nm、590nm、および650nmにおけるレターデーション値(Re)を測定したところ、それぞれ、120.5nm、137.5nm、143.4nm、147.1nmであった。したがって、このセルロースアセテートフィルムは、広い波長領域でλ/4を達成していた。さらに、アッペ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性の測定から、波長550nmにおけるフィルム面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ および厚み方向の屈折率 $n_z$ を求め、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値を計算したところ、1.50であった。

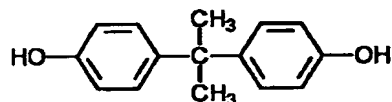
【0063】[比較例2]

(位相差フィルムロールBの作製)反応槽に水酸化ナトリウム水溶液及びイオン交換水を仕込み、これに下記構造を有するモノマーA、およびBをモル比でA:B=32:68となるように溶解させ、少量のハイドロサルファイドを加えた。次にこれに塩化メチレンを加え、20℃でホスゲンを経過させて吹き込んだ。さらにp-tert-ブチルフェノールを加えて乳化させた後、トリエチルアミンを加えて30℃で約3時間攪拌して反応を終了させ、ポリカーボネート重合体を得た。この重合体をメチレンクロライドに溶解させ、固形分濃度15質量%のドープを作製した。

【0064】

【化2】

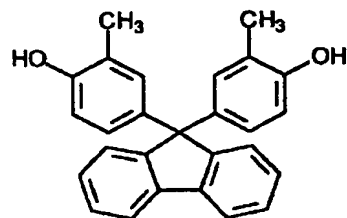
モノマーA



【0065】

【化3】

モノマーB



【0066】バンド流延機を用いてドープを製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、45℃で15分間乾燥した。乾燥後のポリカーボネートフィルム中の溶剤残留量が30質量%の状態、フィルムをバンドから連続的に剥離し、120℃で5分間乾燥した後、130℃で流延方向とは直交する方向に約1.0倍の倍率で延伸し、さらに流延方向と平行な方向に温度200℃で2.5倍の倍率で延伸して長尺状位相差フィルムを作製した。延伸の際には、フィルムの延伸方向と垂直な方向は自由に収縮できるようにした。L/W比が3.7となるように延伸間距離を調整した。また、延伸したときの応力は0.5kg/mm<sup>2</sup>であった。さらに長尺状位相差フィルムを180℃で30分間乾燥して溶剤残留量が0.1質量%となった後にロール状に巻き取り、厚さが95μmの位相差フィルムロールBを得た。

【0067】位相差フィルムロールBの外周部からサンプルを切断し、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長450nm、550nm、590nm、650nmにおけるレターデーション値(Re)を測定したところ、それぞれ、105.3nm、140.0nm、154.0nm、158.3nmであった。したがって、このポリカーボネートフィルムは、広い波長領域でλ/4を達成していた。さらに、アッペ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性の測定から、波長550nmにおけるフィルム面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ および厚み方向の屈折率 $n_z$ を求め、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値を計算したところ、1.60であった。

【0068】【実施例1】比較例1および2で作製した位相差フィルムロールのそれぞれについて、片面(製膜バンドに接していた側の面)に、厚さ70μmの市販のラミネートフィルム(サンエー科学(株)製、商品名PAC-2-70G)を保護膜として、ラミネーターで張り合わせ、ロール状に巻き取り、本発明の位相差フィルムロールCA(位相差フィルムロールAを用いた)およびCB(位相差フィルムロールBを用いた)を得た。

【0069】【実施例2】比較例1および2で作製した位相差フィルムロールのそれぞれについて、片面(製膜バンドに接していた側の面)に、680ゼラチン5質量%、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.05質量%を含む水溶液をワイヤーバーにより塗布、そして乾燥して、1μm厚の保護膜を設け、ロール状に巻き取り、本発明の位相差フィルムロールDA(位相差フィルムロールAを用いた)およびDB(位相差フィルムロールBを用いた)を得た。

【0070】【傷の評価】表面粗さRaが1.0、直径が150mmのロールを10本平行に並べて、実施例1および2で作製した位相差フィルムロールを、その保護膜がロール側となるようにして、テンション10Kg/幅、そしてライン速度50m/分の条件で走行させた。同様に比較例1および2で作製した位相差フィルムロールについても10本のロールを走行させた。ロールを走行させた後の位相差フィルムロールについて、表面の傷の状態を目視にて評価した。実施例1および2で作製した位相差フィルムロールについては、保護膜を剥離した後に傷の評価を行った。位相差フィルムロール表面の傷の評価した結果を第1表に示す。

【0071】

【表1】

第1表

傷の評価

比較例1 位相差フイ

ルムロールA 表面に無数の傷(走行方向に平行)比較例2 位相差フィルムロールB 表面に無数の傷(走行方向に平行)実施例1 位相差フィルムロールCA 傷なし 位相差フィルムロールCB 傷なし実施例2 位相差フィルムロールDA 傷なし 位相差フィルムロールDB 傷なし

【0072】さらに、実施例および比較例で作製した位相差フィルムロールと、偏光膜とを粘着剤を用いて連続的に貼り合わせて、それぞれロール状の偏光板を作製した。この際、実施例で作製した位相差フィルムロールを用いる場合には、偏光膜が、位相差フィルムロールの保護膜が設けられた面とは反対側の面に配置されるようにして貼り合わせた。得られた偏光板を切断して(実施例で作製した位相差フィルムロールを用いる場合には保護膜を剥離した後に)液晶表示装置に実装した。その結果、実施例で作製した位相差フィルムロールから得られた偏光板を実装した液晶表示装置は、比較例の位相差フィルムロールから得られた偏光板を実装した場合に比べて、表示画面上に現れる欠陥や、付着したゴミが大幅に減少した。